

551, 373

BEST AVAILABLE COPY

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年10月14日 (14.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/088774 A1

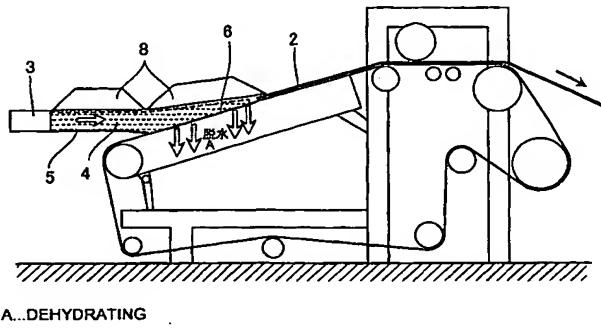
- (51) 国際特許分類⁷: H01M 2/16
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004616
- (22) 国際出願日: 2004年3月31日 (31.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-96662 2003年3月31日 (31.03.2003) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本無機株式会社 (NIPPON MUKI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒103-0023 東京都中央区日本橋本町二丁目6番3号 Tokyo (JP). 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒105-8552 東京都港区海岸二丁目1番7号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 三谷拓生 (MITANI,Takuo) [JP/JP]; 〒747-0062 山口県防府市大字上右田2343 Yamaguchi (JP). 杉山昌司 (SUGIYAMA,Shoji) [JP/JP]; 〒503-0831 岐阜県大垣市新長沢町1丁目36-1 エクセル新長沢N-202 Gifu (JP). 柿崎芳信 (KAKIZAKI,Yoshinobu) [JP/JP]; 〒503-0973 岐阜県大垣市木戸町463-1 Gifu (JP).
- (74) 代理人: 清水善廣, 外 (SHIMIZU,Yoshihiro et al.); 〒169-0075 東京都新宿区高田馬場2丁目14番4号八城ビル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

[統葉有]

(54) Title: STORAGE BATTERY-USE SEPARATOR AND STORAGE BATTERY

(54) 発明の名称: 蓄電池用セパレータ及び蓄電池



(57) Abstract: A storage battery-use separator consisting of a wet-type machine-made sheet mainly containing glass fibers, wherein fiber distributions are uniform in the longitudinal and lateral directions of the separator, and fiber orientations are random in the longitudinal and lateral directions of the separator, whereby a gas absorption reaction is uniform in the longitudinal and lateral directions, the mobility of an electrolyte at charging and discharging is made uniform, and, especially when applied to an enclosed type lead storage battery, the higher level and stabilization of a battery performance are attained.

WO 2004/088774 A1

(57) 要約: 本発明の蓄電池用セパレータは、ガラス繊維を主体とした湿式抄造シートからなる蓄電池用セパレータにおいて、繊維分布がセパレータの縦横方向に均一であり、繊維配向がセパレータの縦横方向においてランダムであるため、ガス吸収反応が縦横方向において、均一になるとともに、充放電時の電解液の移動性も均一化され、特に、密閉型鉛蓄電池に適用した場合は、電池性能の高性能化と安定化をもたらす。



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

蓄電池用セパレータ及び蓄電池

技術分野

本発明は、ガラス繊維を主体とした湿式抄造シートからなる蓄電池用セパレータ及び該セパレータを使用した蓄電池に関する。

背景技術

従来、ガラス繊維を主体とした湿式抄造シートからなる蓄電池用セパレータは、図5に示すような傾斜式抄紙機を用いて製造されていた。尚、図中細い矢印は、抄紙原料液4が移動する方向を示し、太い矢印は、脱水される方向を示している。

しかしながら、傾斜式抄紙機を用いてガラス繊維を主体とした湿式抄造シートを製造する場合では、ガラス繊維を水に分散させた抄紙原料液4を張ったプール5の下から斜め上方向に向かって、フォーミングワイヤ6下面側から脱水をかけつつフォーミングワイヤ6を移動させることにより、フォーミングワイヤ6上面にガラス繊維を堆積させてガラス繊維層2を形成させるようにしている。このため、比較的細かい繊維がシートの裏面側（フォーミングワイヤ6の当接面側）に集まり、一方、比較的大きな繊維は表面側（フォーミングワイヤ6の当接面の反対面側）に集まり、シートの厚さ方向における繊維分布が不均一になるという問題があった。また、シートの表面側には比較的大きな繊維が集まるため、シートの表面では、表面平滑性が非常に悪いという問題もあった。また、ガラス繊維の堆積面つまりガラス繊維層2の形成面であるフォーミングワイヤ6を移動させながら抄き上げているため、繊維の一端がフォーミングワイヤ6面に着地すると直ちに該繊維はフォーミングワイヤ6の移動方向に引っ張られる形となる。このため、フォーミングワイヤ6の移動方向、即ち、シートの長さ方向に繊維が多く配向する形となり、シートの縦横方向での繊維配向が不均一（繊維配向に方向性がある状態）になるという問題もあった。特に、この問題は、抄造速度を上げた場

合、より一層顕著となるため、抄造速度を容易に上げられない要因の一つともなっていた。

このような問題は、特に、上記セパレータを密閉型鉛蓄電池用セパレータとして用いた場合に大きな問題となり得る。まず、シートの厚さ方向での纖維分布が不均一、即ち、纖維分布に勾配が形成されると、厚さ方向での密度分布にも同様の傾向が現れ、シートの表裏面での電解液の吸液速度に差が生じる。よって、充放電時の電解液の移動性が不均一となり、電池性能がばらつく原因となる。また、シートの表面平滑性が悪いと、電極板との密着性が悪くなり、酸素ガス吸収反応が良好に行われなくなり、電池性能を低下させる原因となる。また、シートの縦横方向での纖維配向が不均一（纖維配向に方向性がある状態）であると、シートの縦横方向での電解液の吸液速度に差が生じる。また、抄造速度が大きく上げられないと、生産性の向上、即ち、製造コストの低減を図ることが難しい。

そこで、本発明は、ガラス纖維を主体とした湿式抄造シートからなる蓄電池用セパレータにおいて、纖維分布がセパレータの縦横方向に均一であり、纖維配向がセパレータの縦横方向においてランダムであり、或いは、纖維分布がセパレータの縦横方向及び厚さ方向において均一であり、纖維配向がセパレータの縦横方向においてランダムであり、且つ、前記縦横方向における纖維配向のランダム性が前記セパレータの厚さ方向において均一であり、或いは、更に、セパレータの表裏の表面状態が良好な蓄電池用セパレータ及び該セパレータを使用した蓄電池を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明の蓄電池用セパレータは、前記目的を達成するべく、請求項1記載の通り、ガラス纖維を主体とした湿式抄造シートからなる蓄電池用セパレータにおいて、纖維分布が該セパレータの縦横方向において均一であり、纖維配向が該セパレータの縦横方向においてランダムであることを特徴とする。

また、請求項2記載の蓄電池用セパレータは、請求項1記載の蓄電池用セパレータにおいて、前記蓄電池用セパレータの縦方向と横方向の吸液速度（高さ5cmまで吸い上げるのに要する時間）の差の平均値が、11%以下であることを特

徴とする。

また、請求項 3 記載の蓄電池用セパレータは、請求項 2 記載の蓄電池用セパレータにおいて、前記蓄電池用セパレータの縦方向と横方向の吸液速度（高さ 5 cmまで吸い上げるのに要する時間）の差の平均値が、7 %以下であることを特徴とする。

また、請求項 4 記載の蓄電池用セパレータは、請求項 1 記載の蓄電池用セパレータにおいて、前記纖維分布が前記セパレータの厚さ方向において均一であり、前記セパレータの縦横方向における纖維配向のランダム性が前記セパレータの厚さ方向において均一であることを特徴とする。

また、請求項 5 記載の蓄電池用セパレータは、請求項 4 記載の蓄電池用セパレータにおいて、前記蓄電池用セパレータの表裏面での吸液速度（高さ 5 cmまで吸い上げるのに要する時間）の差の平均値が、17 %以下であることを特徴とする。

また、請求項 6 記載の蓄電池用セパレータは、請求項 5 記載の蓄電池用セパレータにおいて、前記蓄電池用セパレータの表裏面での吸液速度（高さ 5 cmまで吸い上げるのに要する時間）の差の平均値が、10 %以下であることを特徴とする。

また、請求項 7 記載の蓄電池用セパレータは、請求項 1 記載の蓄電池用セパレータにおいて、前記蓄電池用セパレータの表裏面での面粗度に差がなく、ともに平滑であることを特徴とする。

また、請求項 8 記載の蓄電池用セパレータは、請求項 1 記載の蓄電池用セパレータにおいて、前記蓄電池用セパレータがポンドレギュレータを備えた傾斜式抄紙機を用いて製造されたことを特徴とする。

また、請求項 9 記載の蓄電池用セパレータは、請求項 1 記載の蓄電池用セパレータにおいて、前記蓄電池用セパレータがツインワイヤ式抄紙機を用いて製造されたことを特徴とする。

また、請求項 10 記載の蓄電池用セパレータは、請求項 1 記載の蓄電池用セパレータにおいて、密閉型蓄電池に用いることを特徴とする。

また、本発明の蓄電池は、前記目的を達成するべく、請求項 11 記載の通り、

請求項 1 記載の蓄電池用セパレータを用いたことを特徴とする。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の蓄電池用セパレータを製造するポンドレギュレータを設けた傾斜式抄紙機の概略構成を示す全体図である。

図 2 は、本発明の蓄電池用セパレータを製造するツインワイヤ式抄紙機の概略構成を示す全体図である。

図 3 は、実施例 2～5 と比較例 2 の蓄電池用セパレータの断面の全体、断面の上層、中間層及び下層を示す SEM (Scanning Electron Microscope) 写真である。

図 4 は、実施例 2～5 と比較例 2 の蓄電池用セパレータの表面及び裏面を示す SEM 写真である。

図 5 は、従来の蓄電池用セパレータを製造する傾斜式抄紙機の概略構成を示す全体図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を図面を参照しながら説明する。ここでは、説明を分かり易くするため、先ず、従来の傾斜式抄紙機について再度説明し、次いで、本発明に用いるポンドレギュレータを設けた傾斜式抄紙機とツインワイヤ式抄紙機について説明する。

先ず、従来の傾斜式抄紙機では、前述の図 5 に示すように、ガラス纖維を水に分散させた抄紙原料液 4 からガラス纖維層 2 を得るため、ガラス纖維を堆積させる 1 本のワイヤ 6 面の下側からのみ、つまりガラス纖維層 2 の片面（裏面）からのみ脱水をかける構造となっている。この時、ガラス纖維の分散を良くするため、多量の水を用いることで、プール 5 が形成される。抄紙原料液 4 は、抄紙原料液供給口 3 から供給される際には当初一定の流速を持っているが、前記プール 5 の液高さが高いため、徐々にその流速は奪われていく。従って、前記プール 5 の中では、抄紙原料液 4 中のガラス纖維は、実質的には自然沈降に近い状態となる。従って、厚さ方向の纖維分布が均一なガラス纖維層 2 は得られ難い。また、水

を少量にすればプール5は小さくなるが、抄紙原料液供給口3より前に十分な分散が得られなくなる。また、自然沈降状態で堆積する形となるガラス纖維を、移動するフォーミングワイヤ6面上に堆積させるようにしているため、フォーミングワイヤ6の移動方向に纖維が多く配向し易くなり、縦横方向での纖維配向がランダム（纖維配向に方向性がない状態）となるガラス纖維層2も得られ難い。

これに対し、本発明に用いるポンドレギュレータを設けた傾斜式抄紙機は、基本的な構成は従来の傾斜式抄紙機と変わらないが、プール5上にポンドレギュレータ8を設けた点が異なっている。図1に示すように、フォーミングワイヤ6面の下側から脱水をかける際に、前記ポンドレギュレータ8でプール5の液面を押さえるようにすることで、抄紙原料液供給口3から供給された抄紙原料液4が流速を落とさずにフォーミングワイヤ6上へ移動できるようにしている。特に、本発明の場合は、前記抄紙原料液4の流速がフォーミングワイヤ6の移動速度とほぼ同じとなるように制御している。このため、抄紙原料液4は常に一定の流速を持って流れしており、抄紙原料液4中のガラス纖維は自然沈降とならず抄紙原料液4中でガラス纖維がランダムに分散した状態のままフォーミングワイヤ6上に移動して抄き上げられるようになる。しかも、この時、抄紙原料液4の流速はフォーミングワイヤ6の移動速度とほぼ同一のため、ガラス纖維がフォーミングワイヤ6の移動方向に引っ張られることもない。従って、ガラス纖維の纖維分布が縦横方向及び厚さ方向において均一であり、纖維配向が縦横方向においてランダム（纖維配向に方向性がない状態）であり、縦横方向における纖維配向のランダム性が厚さ方向において均一なガラス纖維層2が容易に得られる。

また、本発明に用いるツインワイヤ式抄紙機では、図2に示すように、ガラス纖維を水に分散させた抄紙原料液4からガラス纖維層2を得るため、2本のワイヤ16, 17間に挟んだ両側から、つまりガラス纖維層2の両面から同時に脱水をかける構造となっている。この時、ガラス纖維の分散を良くするため、多量の水を用いるが、図5に示す従来の傾斜式抄紙機の時のようなプール5は形成されない。また、抄紙原料液4中のガラス纖維は、フォーミングワイヤ16で搬送される間に一部脱水されるが、抄紙原料液4中のガラス纖維の分散状態が不均一となつた場合であっても、第2のワイヤであるバッキングワイヤ17により抄紙原

料液4中のガラス繊維が攪拌されるので、抄紙原料液4中にガラス繊維が均一に分散された状態のままガラス繊維層2が形成される。また、脱水方式の根本的な相違により、前記従来の傾斜式抄紙機の時のようなガラス繊維が自然沈降状態で堆積する形とはならないため、ガラス繊維がフォーミングワイヤ16の移動方向に引っ張られることもない。よって、ガラス繊維の繊維分布が縦横方向及び厚さ方向において均一であり、繊維配向が縦横方向においてランダム（繊維配向に方向性がない状態）であり、縦横方向における繊維配向のランダム性が厚さ方向において均一なガラス繊維層2が容易に得られる。尚、図中矢印は、脱水される方向を示している。

本発明の蓄電池用セパレータは、ガラス繊維を主体とした湿式抄造シートからなるものであり、前記ガラス繊維の他に、耐酸性、耐酸化性に優れた、シリカ等の無機粉体や、ポリオレフィン、ポリエステル、アクリロニトリル等の繊維あるいは樹脂を含有していてもよい。

次に、本発明の実施例を比較例と共に詳細に説明するが、本発明はこの例に限定されるものではない。

実施例1：

pH 2.5の抄造水を用いて平均繊維径が0.8 μmの微細ガラス繊維100質量%を離解し、これをポンドレギュレータを設けた傾斜式抄紙機を用いて抄造速度4.8 m/m inにて抄造し、厚さ1.1 mm、坪量154 g/m²の密閉型鉛蓄電池用セパレータを得た。

実施例2：

pH 2.5の抄造水を用いて平均繊維径が0.8 μmの微細ガラス繊維100質量%を離解し、これをポンドレギュレータを設けた傾斜式抄紙機を用いて抄造速度2.4 m/m inにて抄造し、厚さ2.2 mm、坪量308 g/m²の密閉型鉛蓄電池用セパレータを得た。

実施例3：

pH 2.5の抄造水を用いて平均繊維径が0.8 μmの微細ガラス繊維100質量%を離解し、これをツインワイヤ式抄紙機を用いて抄造速度8.0 m/m inにて抄造し、厚さ1.0 mm、坪量135 g/m²の密閉型鉛蓄電池用セパレ

タを得た。

実施例4：

pH 2.5の抄造水を用いて平均纖維径が0.8 μmの微細ガラス纖維100質量%を離解し、これをツインワイヤ式抄紙機を用いて抄造速度300 m/minにて抄造し、厚さ1.0 mm、坪量135 g/m²の密閉型鉛蓄電池用セパレータを得た。

実施例5：

pH 2.5の抄造水を用いて平均纖維径が0.8 μmの微細ガラス纖維100質量%を離解し、これをツインワイヤ式抄紙機を用いて抄造速度80 m/minにて抄造し、厚さ2.0 mm、坪量270 g/m²の密閉型鉛蓄電池用セパレータを得た。

比較例1：

pH 2.5の抄造水を用いて平均纖維径が0.8 μmの微細ガラス纖維100質量%を離解し、これを傾斜式短網抄紙機を用いて抄造速度20 m/minにて抄造し、厚さ1.0 mm、坪量135 g/m²の密閉型鉛蓄電池用セパレータを得た。

比較例2：

pH 2.5の抄造水を用いて平均纖維径が0.8 μmの微細ガラス纖維100質量%を離解し、これを傾斜式短網抄紙機を用いて抄造速度10 m/minにて抄造し、厚さ2.0 mm、坪量270 g/m²の密閉型鉛蓄電池用セパレータを得た。

次に、上記にて得られた実施例1～5、比較例1～2の各セパレータについて、厚さ、坪量、密度、縦方向と横方向の吸液速度差、表面と裏面の吸液速度差、面粗度（表面、裏面）、表面と裏面の面粗度差の各シート特性を測定した。その結果を表1に示す。また、実施例2～5、比較例2の各セパレータの表裏面、断面を電子顕微鏡にて観察し、纖維分布状態等の確認を行った。その写真を図3、図4にそれぞれ示す。

次に、上記にて得られた実施例1～5、比較例1～2の各セパレータを2V-3.3 Ahの密閉型鉛蓄電池に組み込んで、初期容量、サイクル寿命（サイクル回

数) の各電池特性を測定した。その結果を表 1 に示す。

上記シート特性及び電池特性の試験方法については、以下のようにした。

上記シート特性の測定を行うに当たり、実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 2 の各セパレータについて、それぞれ 10 ロットずつを製造し、表 1 には、その平均又は範囲の数値を載せた。

尚、セパレータの縦方向とは、セパレータ製造時の製品長さ方向（機械流れ方向）に相当し、逆に、セパレータの横方向とは、セパレータ製造時の製品幅方向に相当する。

また、セパレータの表面とは、セパレータ製造時の表面（フォーミングワイヤ 6, 16 の当接面の反対面）を指し、逆に、セパレータの裏面とは、セパレータ製造時の裏面（フォーミングワイヤ 6, 16 の当接面）を指す。

[縦方向と横方向の吸液速度差]

蓄電池用セパレータの縦横方向での纖維分布の均一性及び纖維配向のランダム性を評価するため、セパレータの縦方向の吸液速度と、横方向の吸液速度をそれぞれ測定し、その結果から両者の吸液速度差を算出するようにした。

吸液速度の測定は、幅 25 mm、高さ 10 cm 以上のセパレータを試料とし、該試料を垂直状態にして比重 1.30 の硫酸中にその下端 1 cm を浸漬し、5 cm まで硫酸を吸い上げるのに要する時間（秒）を測定した。

吸液速度差は、次式により算出した。

$$\{(\text{縦方向の吸液速度} - \text{横方向の吸液速度}) \text{ の絶対値}\} / \{(\text{縦方向の吸液速度} + \text{横方向の吸液速度}) / 2\} \times 100$$

[表面と裏面の吸液速度差]

蓄電池用セパレータの厚さ方向での纖維分布の均一性、及び縦横方向の纖維配向のランダム性の厚さ方向における均一性を評価するため、セパレータの表面の吸液速度と、裏面の吸液速度をそれぞれ測定し、その結果から両者の吸液速度差を算出するようにした。

吸液速度の測定は、幅 25 mm、高さ 10 cm 以上のセパレータを試料とし、該試料を垂直状態にして比重 1.30 の硫酸中にその下端 1 cm を浸漬し、5 cm まで硫酸を吸い上げるのに要する時間（秒）を測定した。

吸液速度差は、次式により算出した。

{(表面の吸液速度 - 裏面の吸液速度) の絶対値} / {(表面の吸液速度 + 裏面の吸液速度) / 2} × 100

[面粗度] [表面と裏面の面粗度差]

セパレータの表面、裏面をそれぞれ目視観察し、凹凸の度合いを面粗度として1～5のランクで評価した。また、両者の差（絶対値）を面粗度差とした。つまり、面粗度差の最大は4、最小は0である。尚、面粗度のランク付けは、1：平滑、2：部分的に凹凸有り、3：凹凸小、4：凹凸中、5：凹凸大とした。

[セパレータ断面及び表裏面の顕微鏡観察]

セパレータの構造を崩さないようセパレータを急速冷凍した後、適当な大きさに裁断し、SEM観察を行った。尚、拡大倍率については、断面全体は40～50倍、断面の各部（上層、中間層、下層）は500倍、表裏面は40倍で行った。

[初期容量]

電池初期の容量を測定した。

[サイクル寿命（サイクル回数）]

充電1A×2h、放電0.4A×6hを1サイクルとし、サイクル寿命試験を行った。

表1

項目		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2		
製造条件	抄紙機のタイプ	一	傾斜式 (ホンドレギュレータ)			ツインワイヤ式			傾斜式		
	抄造速度	m/min	48	24	80	300	80	20	10		
	材料配合	質量%	ガラス繊維100%								
シート特性	厚さ	mm	1.10	2.20	1.00	1.00	2.00	1.00	2.00		
	坪量	g/m ²	154	308	135	135	270	135	270		
	密度	g/cm ³	0.140	0.140	0.135	0.135	0.135	0.135	0.135		
	吸液速度差 (繊方向と横方向)	平均%	7.1	9.4	3.0	5.3	5.6	25.2	29.2		
		範囲%	4.2～10.3	5.2～13.3	0～5.6	1.8～9.2	1.5～9.5	22.0～29.6	25.0～34.6		
	吸液速度差 (表面と裏面)	平均%	12.1	15.8	6.1	7.2	8.9	33.4	37.8		
		範囲%	8.3～16.6	11.2～20.1	2.0～9.0	3.2～9.7	3.4～13.1	29.6～37.8	33.3～41.9		
	面粗度	表面	平均	3	5	1	1	3	5		
		裏面	平均	3～3	5～5	1～1	1～1	3～3	5～5		
			範囲	1	1	1	1	1	1		
電池特性	面粗度差 (表面と裏面)	平均	2	4	0	0	0	2	4		
		範囲	2～2	4～4	0～0	0～0	0～0	2～2	4～4		
	製造原価*2	—	75	80	73	66	69	95	100		
	初期容量*3	—	123	118	130	125	123	102	100		
	サイクル回数*4	—	119	115	126	123	120	105	100		

注1)シート特性：製品を10ロット製造し、その平均又は範囲(最小値～最大値)の数値で表した

注2)製造原価：比較例2を100とした相対値で表した

注3)初期容量：比較例2を100とした相対値で表した

注4)サイクル回数：比較例2を100とした相対値で表した

表1から以下のようなことが分かった。

(1) ポンドレギュレータを設けた傾斜式抄紙機にて製造した実施例1～2のセパレータの縦方向と横方向の吸液速度差は、平均値で7.1～9.4%と、ツインワイヤ式抄紙機にて製造した実施例3～5のセパレータと比較してやや大きいものの、縦方向と横方向とで吸液速度がほぼ均一化されており、実施例1～2のセパレータでは、縦横方向の纖維分布がほぼ均一で、縦横方向の纖維配向がランダム（纖維配向に方向性がない状態）となっていることが推測できた。

また、ツインワイヤ式抄紙機にて製造した実施例3～5のセパレータの縦方向と横方向の吸液速度差は、平均値で3.0～5.6%、最大でも9.5%と、縦方向と横方向とで吸液速度が均一化されており、実施例3～5のセパレータでは、縦横方向の纖維分布が均一で、縦横方向の纖維配向がランダムとなっていることが推測できた。

これに対し、通常の傾斜式抄紙機にて製造した比較例1～2のセパレータの縦方向と横方向の吸液速度差は、平均値で25.2～29.2%、最小値でも22.0%と、縦方向と横方向の吸液速度がまったく均一化されておらず、比較例1～2のセパレータでは、縦横方向の纖維分布が不均一、又は／及び、縦横方向の纖維配向がランダムとなっていない（纖維配向に方向性がある）ことが推測できた。

(2) ポンドレギュレータを設けた傾斜式抄紙機にて製造した実施例1～2のセパレータの表面と裏面の吸液速度差は、平均値で12.1～15.8%と、ツインワイヤ式抄紙機にて製造した実施例3～5のセパレータと比較してやや大きいものの、表面と裏面とで吸液速度がほぼ均一化されており、実施例1～2のセパレータでは、表裏面での纖維分布及び纖維配向に大きな差がないことが推測でき、厚さ方向の纖維分布がほぼ均一で、縦横方向における纖維配向のランダム性が厚さ方向でほぼ均一であることが推測できた。

また、ツインワイヤ式抄紙機にて製造した実施例3～5のセパレータの表面と裏面の吸液速度差は、平均値で6.1～8.9%、最大でも13.1%と、表面と裏面とで吸液速度が均一化されており、実施例3～5のセパレータでは、表裏面での纖維分布及び纖維配向に差がないことが推測でき、厚さ方向の纖維分布が

均一で、縦横方向における纖維配向のランダム性が厚さ方向で均一であることが推測できた。

これに対し、通常の傾斜式抄紙機にて製造した比較例1～2のセパレータの表面と裏面の吸液速度差は、平均値で33.4～37.8%、最小値でも29.6%と、表面と裏面とで吸液速度がまったく均一化されておらず、比較例1～2のセパレータでは、表裏面での纖維分布又は／及び纖維配向に明らかな差があることが推測でき、厚さ方向の纖維分布が不均一、又は／及び、縦横方向における纖維配向のランダム性が厚さ方向で不均一であることが推測できた。

(3) ポンドレギュレータを設けた傾斜式抄紙機にて製造した実施例1～2のセパレータの表面及び裏面の面粗度は、裏面の面粗度は1(平滑)であるものの、表面の面粗度は3(凹凸小)～5(凹凸大)であり、表裏面の面粗度差は2～4となり、表裏面の面粗度及び面粗度差の改善は図れなかった。

ツインワイヤ式抄紙機にて製造した実施例3～5のセパレータの表面及び裏面の面粗度は、表裏で何れも1、即ち、平滑で、表裏面の面粗度差がゼロであることが確認できた。

通常の傾斜式抄紙機にて製造した比較例1～2のセパレータの表面及び裏面の面粗度は、裏面の面粗度は1(平滑)であるものの、表面の面粗度は3(凹凸小)～5(凹凸大)であり、表裏面の面粗度差は2～4であった。

(4) 実施例3、5では、抄造速度を80m/minと、比較例1～2に比べて4～8倍に高め、実施例4では、300m/minと、更に3倍以上高めて抄造したが、シート特性に大きな弊害は見られなかった。したがって、本発明のセパレータを製造する場合、ツインワイヤ式抄紙機を用いれば、抄造速度を300m/minにまで高めることが可能であることが確認できた。

また、ポンドレギュレータを設けた傾斜式抄紙機を用いた実施例1～2でも、シート坪量が比較的近いもの同士(実施例1と比較例1、実施例2と比較例2)の対比で見て、通常の傾斜式抄紙機を用いた比較例1～2に比べて、抄造速度を2.4倍に高めることができた。これは、通常の傾斜式抄紙機を用いた比較例1～2の場合では、抄造速度をこれ以上高めると、シートの長さ方向に多く纖維が配向する傾向が顕著となるため抄造速度を高められないのに対し、ポンドレギュ

レータを設けた傾斜式抄紙機を用いた実施例1～2の場合は、ポンドレギュレータにより抄紙原料液の流速を制御できるので、抄造速度を高めても、シートの長さ方向に纖維を多く配向させないようにすることができたことによる。

また、抄造速度、即ち、生産速度を高められたことにより、セパレータの製造原価を、シート坪量が比較的近いもの同士（比較例1に対しては実施例1、3、4、比較例2に対しては実施例2、5）の対比で見て、通常の傾斜式抄紙機を用いた比較例1～2に比べて、ツインワイヤ式抄紙機を用いた実施例3～5の場合で23～31%、ポンドレギュレータを設けた傾斜式抄紙機を用いた実施例1～2の場合で20～21%低減できることも確認できた。

（5）実施例1～2のセパレータを用いた電池は、比較例2のセパレータを用いた電池と比較して、初期容量が18～23%向上でき、サイクル回数も15～19%向上できた。また、実施例3～5のセパレータを用いた電池では、比較例2のセパレータを用いた電池と比較して、初期容量が23～30%向上でき、サイクル回数も20～26%向上できた。

更に、図3及び図4から以下のようなことが分かった。

（1）図3から、通常の傾斜式抄紙機にて製造した比較例2のセパレータでは、セパレータの下層（裏面側の層）において、細かいガラス纖維の集積が見られ、セパレータの厚さ方向において纖維分布の偏りがあり纖維分布が不均一となっていることが確認できた。これに対し、ポンドレギュレータを設けた傾斜式抄紙機にて製造した実施例2及びツインワイヤ式抄紙機にて製造した実施例3～5のセパレータでは、セパレータの上層～中間層～下層において、比較例2に見られたような纖維分布の偏りは見られず、セパレータの厚さ方向において纖維分布が均一化されていることが確認できた。

（2）図4から、比較例2のセパレータでは、セパレータの裏面においてのみ、細かいガラス纖維の集積が見られ、セパレータの表面と裏面とで纖維分布が不均一となっていることが確認できた。これに対し、実施例2～5のセパレータでは、セパレータの表裏の纖維分布にまったく差は見られず、セパレータの表面と裏面とで纖維分布が均一化されていることが確認できた。

（3）図4から、比較例2のセパレータでは、セパレータの表面、裏面の何れに

おいても、ガラス纖維の配向として縦方向への配向が多く見られ、セパレータの縦横方向において纖維配向の偏りがあり纖維配向がランダムな配向とはなっていないことが確認できた。これに対し、実施例3～5のセパレータでは、セパレータの表面、裏面の何れにおいても、比較例2に見られたような纖維配向の偏りは見られず、セパレータの縦横方向において纖維配向が全くのランダムな配向となっていることが確認できた。実施例2のセパレータでは、実施例3～5のセパレータと比較して、裏面はほぼ同等のランダムな配向であり、表面はやや縦方向への配向が多く見られるが比較例2のセパレータほどではない。

(4) 以上により、表1の縦・横方向の吸液速度差、表裏面の吸液速度差、表裏面の面粗度差の結果が裏付けられた。

産業上の利用可能性

本発明の蓄電池用セパレータは、ガラス纖維を主体とした湿式抄造シートからなり、ポンドレギュレータを設けた傾斜式抄紙機、或いは、ツインワイヤ式抄紙機を用いて、抄紙原料液中のガラス纖維が均一に攪拌された状態でシート抄造されるため、縦横方向において纖維分布が均一であり、且つ、縦横方向において纖維配向がランダムであり、また、厚さ方向において、纖維分布が均一であり、且つ、縦横方向における纖維配向のランダム性が厚さ方向において均一なシートのセパレータが得られる。このため、本発明の蓄電池用セパレータを使用した蓄電池においては、ガス吸収反応が均一になるとともに、充放電時の電解液の移動性も均一化され、特に、密閉型鉛蓄電池に適用した場合は、電池性能の高性能化と安定化をもたらす。

また、本発明の蓄電池用セパレータが、特に、ツインワイヤ式抄紙機を用いて形成された場合は、前記シートの表裏面が共に平滑で、表裏で面粗度に差がないセパレータとすることができます、このセパレータを使用した蓄電池においては、セパレータと電極板との密着性が高まり、セパレータのガス吸収反応がより均一化される効果をもたらす。

更に、本発明の蓄電池用セパレータを、ポンドレギュレータを設けた傾斜式抄紙機、或いは、ツインワイヤ式抄紙機を用いて製造した場合は、シートの品質を

特に損なうことなく、従来の傾斜式抄紙機よりも高速で抄造することが可能となるので、生産効率を高められ、セパレータの製造原価を大幅に低減できる。

請求の範囲

1. ガラス纖維を主体とした湿式抄造シートからなる蓄電池用セパレータにおいて、纖維分布が該セパレータの縦横方向において均一であり、纖維配向が該セパレータの縦横方向においてランダムであることを特徴とする蓄電池用セパレータ。
。
2. 前記蓄電池用セパレータの縦方向と横方向の吸液速度（高さ 5 cmまで吸い上げるのに要する時間）の差の平均値が、11%以下であることを特徴とする請求項1記載の蓄電池用セパレータ。
3. 前記蓄電池用セパレータの縦方向と横方向の吸液速度（高さ 5 cmまで吸い上げるのに要する時間）の差の平均値が、7%以下であることを特徴とする請求項2記載の蓄電池用セパレータ。
4. 前記纖維分布が前記セパレータの厚さ方向において均一であり、前記セパレータの縦横方向における纖維配向のランダム性が前記セパレータの厚さ方向において均一であることを特徴とする請求項1記載の蓄電池用セパレータ。
5. 前記蓄電池用セパレータの表裏面での吸液速度（高さ 5 cmまで吸い上げるのに要する時間）の差の平均値が、17%以下であることを特徴とする請求項4記載の蓄電池用セパレータ。
6. 前記蓄電池用セパレータの表裏面での吸液速度（高さ 5 cmまで吸い上げるのに要する時間）の差の平均値が、10%以下であることを特徴とする請求項5記載の蓄電池用セパレータ。
7. 前記蓄電池用セパレータの表裏面での面粗度に差がなく、ともに平滑であることを特徴とする請求項1記載の蓄電池用セパレータ。
8. 前記蓄電池用セパレータがポンドレギュレータを備えた傾斜式抄紙機を用いて製造されたことを特徴とする請求項1記載の蓄電池用セパレータ。
9. 前記蓄電池用セパレータがツインワイヤ式抄紙機を用いて製造されたことを特徴とする請求項1記載の蓄電池用セパレータ。
10. 密閉型鉛蓄電池に用いることを特徴とする請求項1記載の蓄電池用セパレータ。

1 1. 請求項 1 記載の蓄電池用セパレータを用いたことを特徴とする蓄電池。

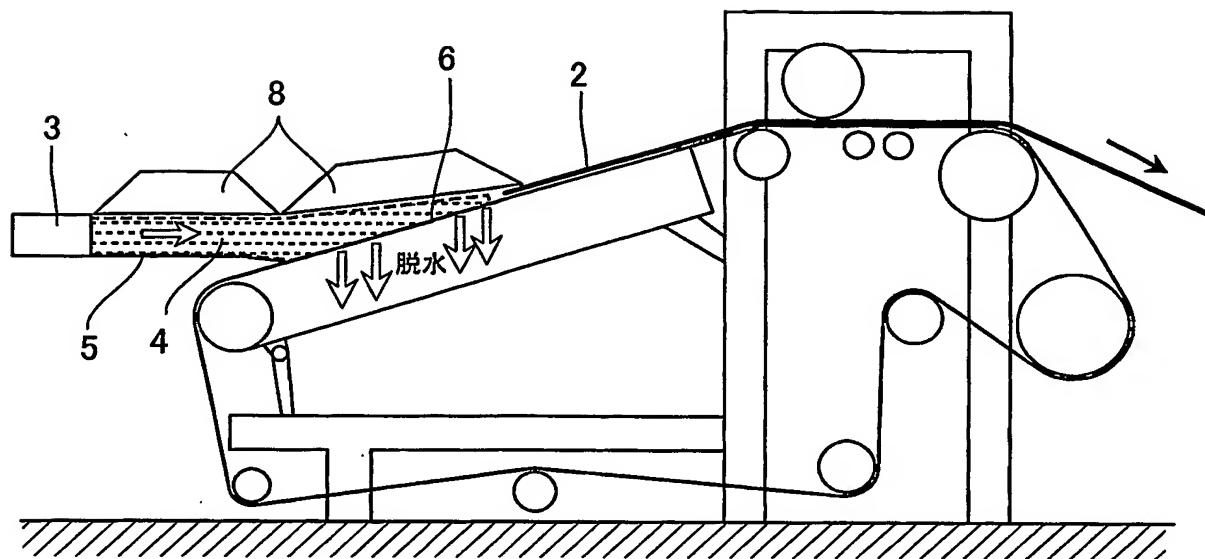
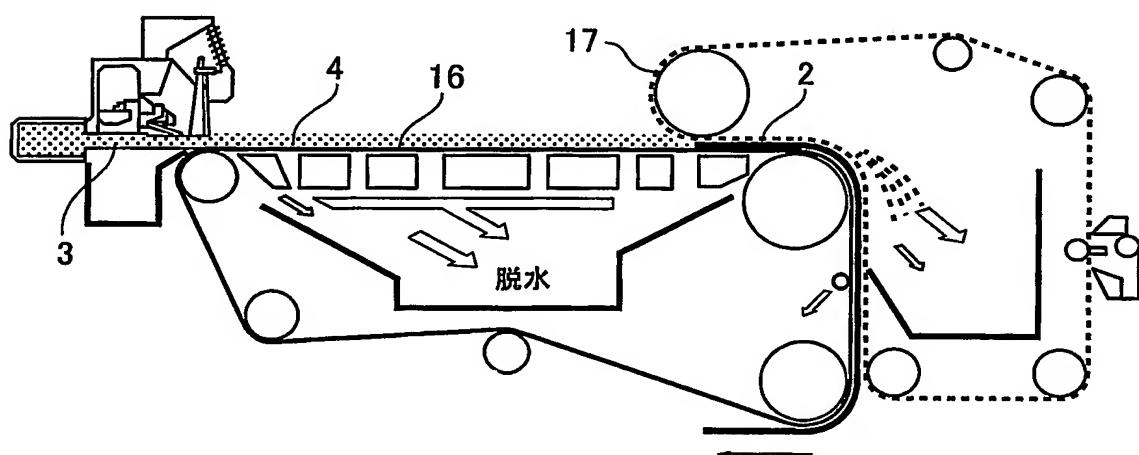
Fig. 1**Fig. 2**

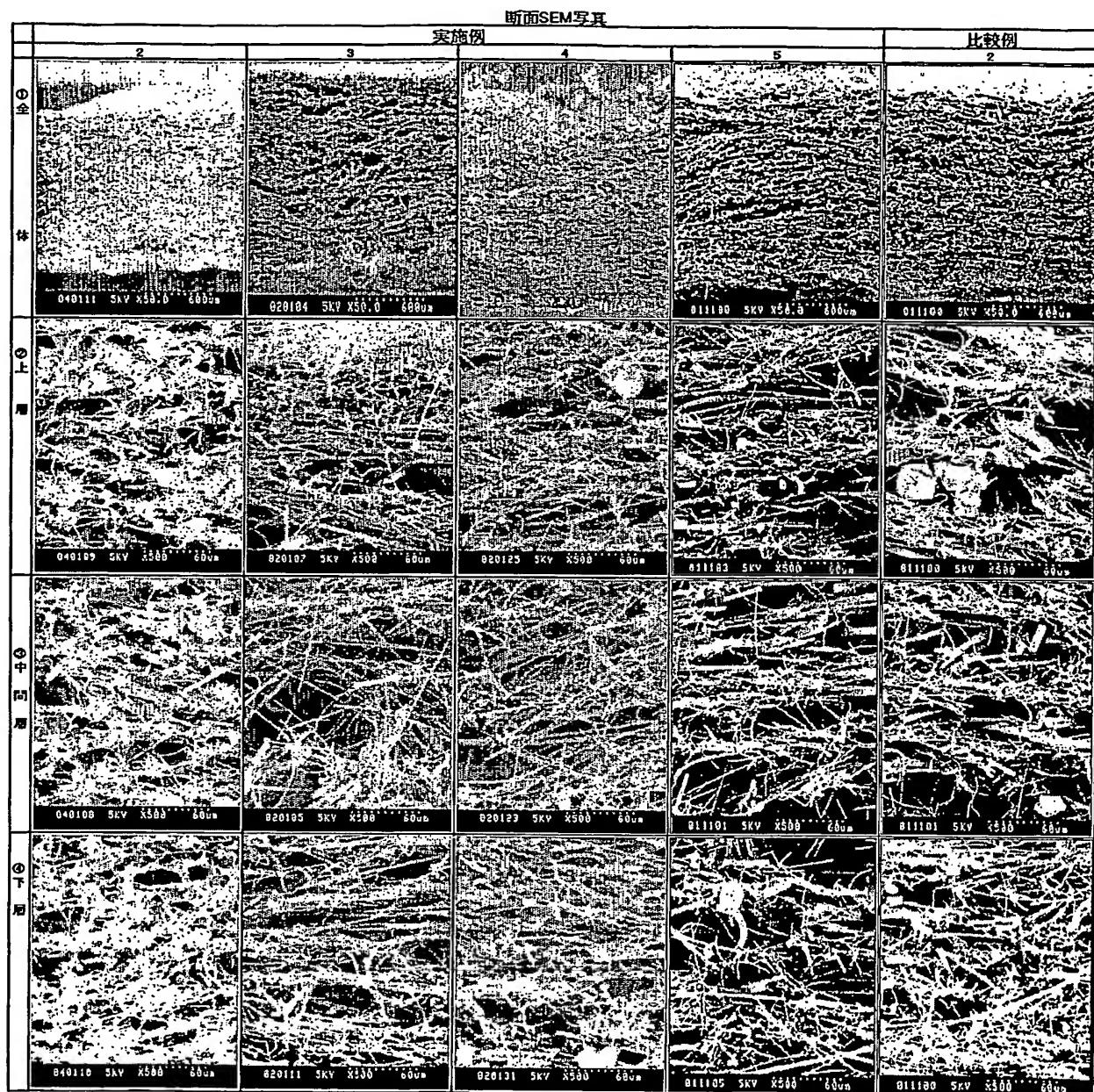
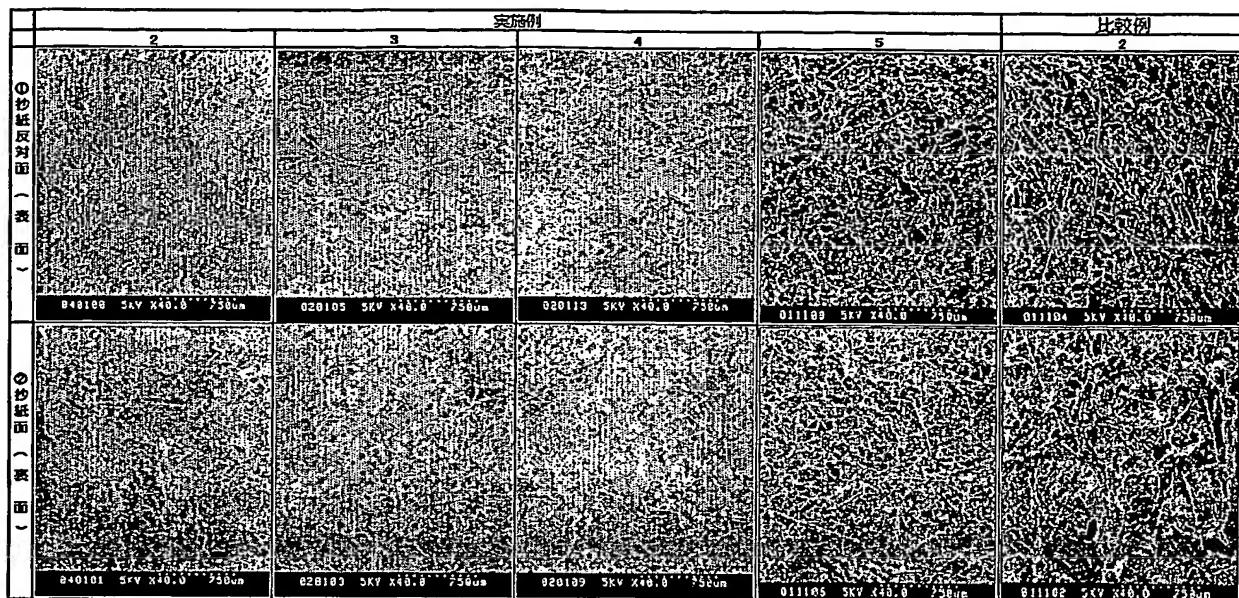
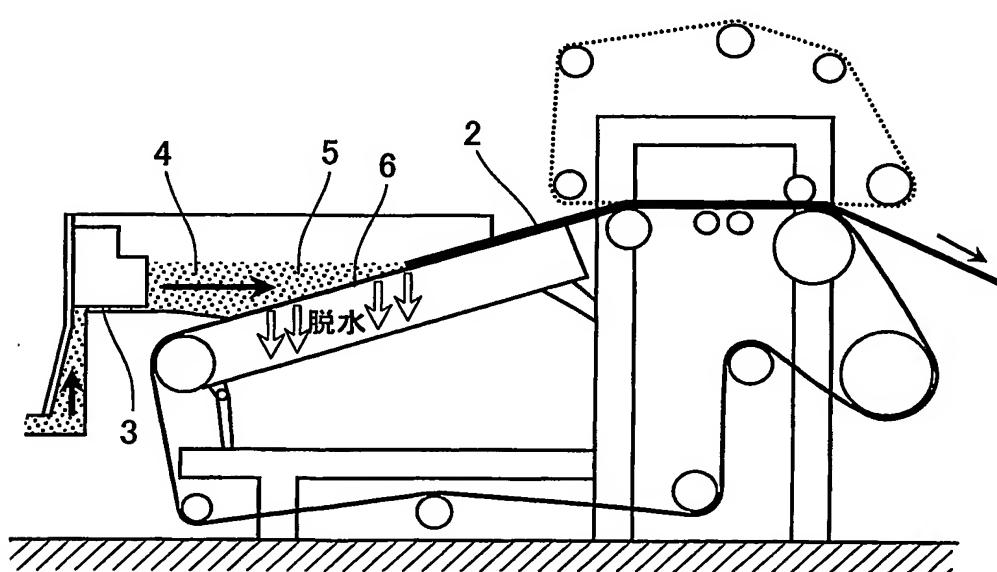
Fig. 3

Fig. 4**Fig. 5**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004616

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M2/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M2/16Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-36831 A (The Furukawa Battery Co., Ltd.), 07 February, 2003 (07.02.03), Claims 1 to 3; Par. No. [0008]; examples (Family: none)	1-7, 10, 11 8, 9
X	JP 7-220709 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 18 August, 1995 (18.08.95), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0008], [0009]; examples (Family: none)	1-7, 10, 11 8, 9
X	JP 7-29593 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 31 January, 1995 (31.01.95), Claims 1, 2; Par. No. [0003]; examples (Family: none)	1-7, 10, 11 8, 9

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 July, 2004 (02.07.04)Date of mailing of the international search report
20 July, 2004 (20.07.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004616

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-264171 A (Nippon Muki Co., Ltd.), 11 October, 1996 (11.10.96), Par. No. [0003] (Family: none)	1-11
Y	JP 7-48799 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 21 February, 1995 (21.02.95), Par. No. [0017] & EP 616379 A1 & US 5436094 A	8, 9
Y	JP 9-265204 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 07 October, 1997 (07.10.97), Par. No. [0018] (Family: none)	8, 9
Y	JP 10-180961 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 07 July, 1998 (07.07.98), Par. No. [0020] (Family: none)	8, 9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl⁷. H01M 2/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl⁷. H01M 2/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-36831 A, (古河電池株式会社), 2003.02.07	1-7, 10, 11
Y	請求項1-3, 段落0008, 実施例 (ファミリーなし)	8, 9
X	JP 7-220709 A, (新神戸電機株式会社), 1995.08.18	1-7, 10, 11
Y	請求項1-3, 段落0008, 0009, 実施例 (ファミリーなし)	8, 9
X	JP 7-29593 A, (新神戸電機株式会社), 1995.01.31	1-7, 10, 11
Y	請求項1, 2, 段落0003, 実施例 (ファミリーなし)	8, 9

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「I」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.07.2004

国際調査報告の発送日

20.7.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区鍛が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

植前充司

4X 9445

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 8-264171 A, (日本無機株式会社), 1996. 10. 11 段落0003 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 7-48799 A, (三井石油化学工業株式会社), 1995. 02. 21 段落0017 & EP-616379 A1 & US 5436094 A	8, 9
Y	JP 9-265204 A, (三菱製紙株式会社), 1997. 10. 07 段落0018 (ファミリーなし)	8, 9
Y	JP 10-180961 A, (三菱製紙株式会社), 1998. 07. 07 段落0020 (ファミリーなし)	8, 9

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.